

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-306372

出 願 人

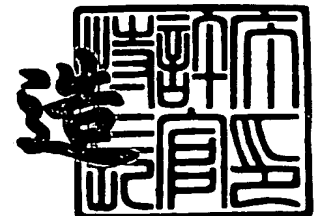
Applicant(s):

日亜化学工業株式会社

2001年 6月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3059274

【書類名】 特許願

【整理番号】 173048

【提出日】 平成12年10月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 小崎 徳也

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【代理人】

【識別番号】 100091465

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 久夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-207576

【出願日】 平成12年 7月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010526

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816267

【包括委任状番号】 9714020

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $I n$ を含む窒化物半導体からなる井戸層と窒化物半導体からなる障壁層とを交互に積層した量子井戸構造を有する活性層を、 p 型窒化物半導体層と n 型窒化物半導体層とで挟んだ構造を有する窒化物半導体素子において、前記活性層の最外側にあつて前記 p 型窒化物半導体層に隣接した最終障壁層を除く全ての障壁層が、 n 型不純物を含んでおり、前記最終障壁層が、 n 型不純物を実質的に含まないことを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項 2】 前記最終障壁層が、 p 型又は i 型であることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 3】 前記最終障壁層が、 p 型不純物を含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 4】 前記最終障壁層が、 p 型不純物を $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 5】 前記 n 型窒化物半導体層、前記活性層、及び前記 p 型窒化物半導体層の順に積層されたことを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 6】 前記最終障壁層が、不純物をドーブせずに成長させたものであつて、前記 p 型窒化物半導体層からの拡散により p 型不純物を含むことを特徴とする請求項 3 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 7】 前記障壁層が、 $I n$ を含む窒化物半導体から成り、前記 p 型窒化物半導体層のうち少なくとも前記活性層に隣接する層が、 Al を含む窒化物半導体から成ることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 8】 前記最終障壁層が他の障壁層よりも厚く形成されたことを特徴とする請求項 7 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 9】 前記 n 型窒化物半導体層が、 Al を含む窒化物半導体を有する n 型クラッド層を有し、前記 p 型窒化物半導体層が Al を含む窒化物半導体を

有する p 型クラッド層を有することを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 10】 前記 p 型クラッド層と活性層との間に、p 型クラッド層と異なる Al 混晶比の Al を含む窒化物半導体からなる p 型層を有することを特徴とする請求項 9 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 11】 前記 p 型不純物が Mg であり、前記 n 型不純物が Si 又は Sn であることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、発光ダイオード素子 (LED)、レーザダイオード素子 (LD) 等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$) を用いた窒化物半導体素子に関し、特に In を含む窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、窒化物半導体を用いた半導体レーザは、DVD など、大容量・高密度の情報記録・再生が可能な光ディスクシステムへの利用に対する要求が高まりを見せている。このため、窒化物半導体を用いた半導体レーザ素子は、研究が盛んになされている。また、窒化物半導体を用いた半導体レーザ素子は、紫外域から赤色に至るまで、幅広く可視光域での発振が可能と考えられ、その応用範囲は、上記光ディスクシステムの光源にとどまらず、レーザプリンタ、光ネットワークなどの光源など、多岐にわたるものと期待されている。また、本出願人は、405 nm、室温、5 mW の連続発振の条件で、1 万時間を超えるレーザを発表した。

【0003】

また、窒化物半導体を用いた発光素子、受光素子などには、In を含む窒化物半導体を用いて活性層とした構造を有しており、活性層におけるより優れた活性領域の形成が、素子特性の向上において重要となる。

従来、窒化物半導体素子の活性層として、n型不純物などをドーピングしたn型の窒化物半導体が一般的に用いられ、特に量子井戸構造である場合には、n型不純物がドーピングされた窒化物半導体、n型窒化物半導体が井戸層、障壁層に用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

窒化物半導体を用いた素子として、発光素子では、その用途を多くの分野に広めるためには、さらなる素子特性、特に素子寿命の向上を成し遂げなければならない。

【0005】

窒化物半導体を用いたレーザ素子としては、上述した高密度光ディスクシステムの読み取り・書き込み光源などへの利用、若しくはさらなる応用のためには、さらなる素子寿命の向上が必須の課題である。

【0006】

従来、問題となっている窒化物半導体を用いた素子における脆弱な逆方向耐圧特性は、その製造上の取り扱い、応用製品への組み込み時の取り扱いにおいて、破壊される危険性が高く、極めて重要な課題の一つである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記事情に鑑み成されたものであり、窒化物半導体素子における活性層の量子井戸構造について鋭意検討した結果、上記課題を解決するに至ったものである。

【0008】

本発明の窒化物半導体素子は、Inを含む窒化物半導体からなる井戸層と窒化物半導体からなる障壁層とを交互に積層した量子井戸構造を有する活性層を、p型窒化物半導体層とn型窒化物半導体層とで挟む構造を有する窒化物半導体素子において、(a)前記活性層の最外側にあつて前記p型窒化物半導体層に隣接した最終障壁層を除く全ての障壁層が、n型不純物を含んでおり、(b)前記最終障壁層が、n型不純物を実質的に含んでいないことを特徴とする。

【0009】

即ち、従来の多重量子井戸型（以下、MQW型）窒化物半導体素子においては、活性層中の初期電子濃度を向上して発光効率を高めるために、全ての障壁層にSi等のn型不純物をドーピングするのが一般的であったが、本発明の窒化物半導体素子においては、大部分の障壁層には従来同様のn型不純物をドーピングしながら、p型窒化物半導体層に隣接した最終障壁層だけは、n型不純物が実質的に含まれないようにしたものである。かかる構成により、窒化物半導体素子の素子寿命、逆耐圧特性を向上することができる。

【0010】

寿命特性が向上するメカニズムは必ずしも明らかではないが、1つにはキャリアのライフタイムが従来よりも長くなったことが寄与していると推察される。従来は、n型不純物をドーピングした障壁層をp型層側に配置したことで、p型層からのp型不純物の拡散が少なからず発生し、これによりn型不純物とp型不純物とを含有する障壁層が設けられることとなり、結果として、キャリアのライフタイムを低下させる原因となっていた。本発明によれば、最終障壁層にn型不純物をドーピングしないため、n型及びp型不純物が障壁層に併存することを防止することができる。尚、n型不純物を実質的に含まないとは、工程中の汚染などにより混入する濃度を越えてn型不純物を含まないことを指し、例えばn型不純物がSiの場合、濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを指す。

【0011】

また、前記最終障壁層が、一定量のp型不純物を含んでいることが好ましく、これにより井戸層へのホール注入効率が向上することができる。最終障壁層のp型不純物の濃度は、特に限定されるものではないが、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。p型不純物濃度が低過ぎると井戸層へのホール注入効率が低下し、高過ぎると最終障壁層中のキャリアの移動度が低下してレーザの V_f 値が増大してしまうからである。p型不純物濃度がこのような範囲にある最終障壁層は、i型又はp型となっている。

【0012】

最終障壁層中のp型不純物は、成長時に同時にドーピングしても良いし、隣接する

p型窒化物半導体層から拡散させることによりドーピングしても良い。素子構造が、n型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層の順に積層されたものであれば、最終障壁層をアンドープで成長させても、次に成長させるp型窒化物半導体層からp型不純物が拡散するため、p型不純物を有する障壁層とすることができる。

【0013】

尚、最終障壁層へのp型不純物のドーピングは、最終障壁層の成長時に行うよりも、最終障壁層をアンドープで成長させた後にp型窒化物半導体層からの拡散によって行う方が好ましい。前者の場合には、最終障壁層の成長時にその下にあるn型の井戸層にp型不純物が拡散して素子寿命特性が低下する恐れがある一方、後者の場合には、井戸層に悪影響を与えることなく最終障壁層にp型不純物をドーピングすることができるからである。

【0014】

また、本発明に係る窒化物半導体素子において、活性層中の障壁層をInを含む窒化物半導体によって形成し、p型窒化物半導体層のうち少なくとも活性層に隣接する層をAlを含む窒化物半導体によって形成すると、活性層にキャリアを有効に閉じ込めることができる。但し、Inを含む窒化物半導体を成長させた後に、Alを含む窒化物半導体を成長させると、InNの高い蒸気圧と、両者の成長条件の相違とのために、Inを含む窒化物半導体が分解を起こし易い。このため、最終障壁層は、他の障壁層よりも厚く形成することが好ましい。

【0015】

例えば、MOCVD法によって成長を行う場合、InGa_Nは、窒素ガス雰囲気下において低温かつ遅いガス流速条件で成長させる一方、AlGa_Nは、水素ガス雰囲気下において高温かつ速いガス流速条件で成長させるのが一般的である。したがって、例えばInGa_Nを最終障壁層として成長させた後に、AlGa_Nをp型窒化物半導体層として成長させると、反応炉内の成長条件を切換えた際に、InGa_Nがガスエッチングにより分解を起こしてしまう。そこで、最終障壁層を他の障壁層よりも厚く形成することにより、最終障壁層が多少分解を起こしても、良好な量子井戸構造を維持することができる。即ち、最終障壁層がIn

を含む活性層の分解を防止する保護層としての役割を果たすこととなる。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る窒化物半導体素子は、前記 n 型窒化物半導体層が、Al を含む窒化物半導体を有する n 型クラッド層を有し、前記 p 型窒化物半導体層が Al を含む窒化物半導体を有する p 型クラッド層を有することが好ましい。この構成は、例えば実施例に示すレーザ素子において用いられる構造であり、上記特性の向上したレーザ素子が得られる。

【 0 0 1 7 】

また、前記 p 型クラッド層と活性層との間に、p 型クラッド層と異なる Al 混晶比の Al を含む窒化物半導体からなる第 1 の p 型窒化物半導体層を有することが好ましい。第 1 の p 型窒化物半導体層は、例えば、後述する実施例に示すように、p 型電子閉込め層として用いられる。p 型電子閉込め層は、キャリアの閉込めとして機能し、発振しきい値の低減に寄与するものとなる。また、p 型電子閉じ込め層は薄膜で成長させれば良いため、p 型クラッド層よりも低温で成長させることができる。したがって、p 型電子閉じ込め層を形成することにより、p 型クラッド層を活性層の上に直接形成する場合に比べて、In を含む活性層の分解を抑制することができる。即ち、p 型電子閉じ込め層は、最終障壁層と共に、In を含む活性層の分解を防止する役割を果たすこととなる。

【 0 0 1 8 】

本発明の窒化物半導体素子に用いる n 型不純物としては、Si、Ge、Sn、S、O 等が挙げられ、好ましくは Si、Sn である。また、p 型不純物としては、特に限定されないが、Be、Zn、Mn、Cr、Mg、Ca などが挙げられ、好ましくは Mg が用いられる。

【 0 0 1 9 】

尚、本明細書において、アンドープとは、窒化物半導体成長時に、ドーパントとなる p 型不純物、n 型不純物などを添加しない状態で成長させることを指し、例えば有機金属気相成長法において反応容器内に前記ドーパントとなる不純物を供給しない状態で成長させることを指す。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

本発明の窒化物半導体素子に用いる窒化物半導体としては、 GaN 、 AlN 、もしくは InN 、又はこれらの混晶である窒化ガリウム系化合物半導体 ($In_x Al_y Ga_{1-x-y}N$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x + y \leq 1$) がある。その他に前記窒化ガリウム系化合物半導体の一部を、 B 、 P で置換した、混晶でもよい。

【0021】

図1は、本発明に係る窒化物半導体レーザの一例を示す断面図である。 GaN 基板101上において、 $In_x Ga_{1-x}N$ ($0 \leq x < 1$) から成る活性層107が、 n 型 $Al_y Ga_{1-y}N$ ($0 \leq y < 1$) 層103~106 (各層毎に y の値は異なる) と、 p 型 $Al_z Ga_{1-z}N$ ($0 \leq z < 1$) 層108~111 (各層毎に z の値は異なる) によって挟まれており、いわゆるダブルヘテロ構造が形成されている。

【0022】

活性層107は、 $In_{x1} Ga_{1-x1}N$ 井戸層 ($0 < x_1 < 1$) と $In_{x2} Ga_{1-x2}N$ 障壁層 ($0 \leq x_2 < 1$, $x_1 > x_2$) が、障壁層-井戸層-障壁層の順に適当な回数だけ交互に繰り返して積層されたMQW構造を有しており、活性層の両端はいずれも障壁層となっている。井戸層はアンドープで形成されている。一方、 p 型電子閉じ込め層108に隣接した最終障壁層を除いて、全ての障壁層には Si 、 Sn 等の n 型不純物がドーピングされており、最終障壁層はアンドープで成長されている。また、最終障壁層には、隣接する p 型窒化物半導体層から Mg 等の p 型不純物が拡散している。

【0023】

最終障壁層を除く障壁層に n 型不純物がドーピングされていることにより、活性層中の初期電子濃度が大きくなって井戸層への電子注入効率が高くなり、レーザの発光効率が向上する。一方、最終障壁層は、最も p 型層側にあるため井戸層への電子注入には寄与しない。そこで、最終障壁層に n 型不純物をドーピングせず、むしろ p 型不純物を p 型層からの拡散によって実質的にドーピングすることにより、井戸層へのホール注入効率を高めることができる。また、最終障壁層に n 型不純物をドーピングしないことにより、障壁層中に異なる型の不純物が混在してキャリアの移

動度が低下することを防止できる。

【0024】

以下、図1に示す窒化物半導体レーザについて、構造の詳細について説明する。基板101としては、Ga₂Nを用いることが好ましいが、窒化物半導体と異なる異種基板を用いても良い。異種基板としては、例えば、C面、R面、及びA面のいずれかを主面とするサファイア、スピネル(MgAl₂O₄のような絶縁性基板、SiC(6H、4H、3Cを含む)、ZnS、ZnO、GaAs、Si、及び窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等、窒化物半導体を成長させることが可能で従来から知られており、窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。好ましい異種基板としては、サファイア、スピネルが挙げられる。また、異種基板は、オフアングルしていてもよく、この場合ステップ状にオフアングルしたものをを用いると窒化ガリウムからなる下地層が結晶性よく成長するため好ましい。更に、異種基板を用いる場合には、異種基板上に素子構造形成前の下地層となる窒化物半導体を成長させた後、異種基板を研磨などの方法により除去して、窒化物半導体の単体基板として素子構造を形成してもよく、また、素子構造形成後に、異種基板を除去する方法でも良い。

【0025】

異種基板を用いる場合には、バッファ層(低温成長層)、窒化物半導体(好ましくはGa₂N)からなる下地層を介して、素子構造を形成すると、窒化物半導体の成長が良好なものとなる。また、異種基板上に設ける下地層(成長基板)として、その他に、ELOG(Epitaxially Laterally Overgrowth)成長させた窒化物半導体を用いると結晶性が良好な成長基板が得られる。ELOG成長層の具体例としては、異種基板上に、窒化物半導体層を成長させ、その表面に窒化物半導体の成長が困難な保護膜を設けるなどして形成したマスク領域と、窒化物半導体を成長させる非マスク領域を、ストライプ状に設け、その非マスク領域から窒化物半導体を成長させることで、膜厚方向への成長に加えて、横方向への成長が成されることにより、マスク領域にも窒化物半導体が成長して成膜された層などがある。その他の形態では、異種基板上に成長させた窒化物半導体層に開口部を設け、その開口部側面から横方向への成長がなされて、成膜される層でもよい。

【0026】

基板101上には、バッファ層102を介して、n型窒化物半導体層であるn型コンタクト層103、クラック防止層104、n型クラッド層105、及びn型光ガイド層106が形成されている。n型クラッド層105を除く他の層は、素子によっては省略することもできる。n型窒化物半導体層は、少なくとも活性層と接する部分において活性層よりも広いバンドギャップを有することが必要であり、そのためにAlを含む組成であることが好ましい。また、各層は、n型不純物をドーピングしながら成長させてn型としても良いし、アンドープで成長させてn型としても良い。

【0027】

n型窒化物半導体層103～106の上には、活性層107が形成されている。活性層107は、前述の通り、 $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 井戸層 ($0 < x_1 < 1$) と $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 障壁層 ($0 \leq x_2 < 1$, $x_1 > x_2$) が適当な回数だけ交互に繰り返して積層されたMQW構造を有しており、活性層の両端はいずれも障壁層となっている。井戸層は、アンドープで形成されており、最終障壁層を除く全ての障壁層はSi、Sn等のn型不純物が好ましくは $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングして形成されている。

【0028】

最終障壁層は、アンドープで形成されており、次に成長させるp型電子閉じ込め層108からの拡散によってMg等のp型不純物を $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 含んでいる。尚、最終障壁層を成長させるときに、Mg等のp型不純物を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度でドーピングしながら成長させても良い。また、最終障壁層は、次にp型電子閉じ込め層108を成長させるときのガスエッチングによる分解の影響を抑制するために、他の障壁層よりも厚く形成されている。最終障壁層の好適な厚みは、p型電子閉じ込め層108の成長条件によって適宜変化するが、例えば、他の障壁層の好ましくは1.1～10倍、より好ましくは1.1～5倍の厚みに成長させる。これにより、最終障壁層は、Inを含む活性層の分解を防止する保護膜としての役割を果たす。

【0029】

最終障壁層の上には、p型窒化物半導体層として、p型電子閉じ込め層108、p型光ガイド層109、p型クラッド層110、p型コンタクト層111が形成されている。p型クラッド層110を除く他の層は、素子によっては省略することもできる。p型窒化物半導体層は、少なくとも活性層と接する部分において活性層よりも広いバンドギャップを有することが必要であり、そのためにAlを含む組成であることが好ましい。また、各層は、p型不純物をドーピングしながら成長させてp型としても良いし、隣接する他の層からp型不純物を拡散させてp型としても良い。

【0030】

p型電子閉じ込め層108は、p型クラッド層110よりも高いAl混晶比を持つp型窒化物半導体から成り、好ましくは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.1 < x < 0.5$) なる組成を有する。また、Mg等のp型不純物が高濃度で、好ましくは $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされている。これにより、p型電子閉じ込め層108は、電子を活性層中に有効に閉じ込めることができ、レーザの閾値を低下させる。また、p型電子閉じ込め層108は、30～200Å程度の薄膜で成長させれば良く、薄膜であればp型光ガイド層109やp型光クラッド層110よりも低温で成長させることができる。したがって、p型電子閉じ込め層108を形成することにより、p型光ガイド層109等を活性層の上に直接形成する場合に比べて、Inを含む活性層107の分解を抑制することができる。

【0031】

また、p型電子閉じ込め層109は、アンドーピングで成長させた最終障壁層にp型不純物を拡散によって供給する役割を果たしており、両者は協働して、活性層107を分解から保護すると共に、活性層107へのホール注入効率を高める役割を果たす。即ち、MQW活性層の最終層としてアンドーピング $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 層 ($0 \leq x_2 < 1$) を他の障壁層よりも厚く形成し、その上にMg等のp型不純物を高濃度にドーピングしたp型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.1 < x < 0.5$) から成る薄膜を低温で成長させることにより、Inを含む活性層107が分解から保護されると共に、p型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層からアンドーピング $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 層にMg等のp型不純物が拡散して活性層へのホール注入効率を向上することができる。

【0032】

p型窒化物半導体層のうち、p型光ガイド層109の途中までリッジストライプが形成され、さらに、保護膜161、162、p型電極120、n型電極121、pパット電極122、及びnパット電極123が形成されて半導体レーザが構成されている。

【0033】

[実施例1]

以下、実施例として、図1に示すようなレーザ素子構造の窒化物半導体を用いたレーザ素子について、説明する。

【0034】

(基板101)

基板として、異種基板に成長させた窒化物半導体、本実施例ではGa₂Nを厚膜(100 μ m)で成長させた後、異種基板を除去して、80 μ mのGa₂Nからなる窒化物半導体基板を用いる。基板の詳しい形成方法は、以下の通りである。2インチ ϕ 、C面を主面とするサファイアよりなる異種基板をMOVPE反応容器内にセットし、温度を500℃にして、トリメチルガリウム(TMG)、アンモニア(NH₃)を用い、Ga₂Nよりなるバッファ層を200Åの膜厚で成長させ、その後、温度を上げて、アンドープのGa₂Nを1.5 μ mの膜厚で成長させて、下地層とする。次に、下地層表面にストライプ状のマスクを複数形成して、マスク開口部(窓部)から窒化物半導体、本実施例ではGa₂Nを選択成長させて、横方向の成長を伴った成長(ELOG)により成膜された窒化物半導体層を、さらに厚膜で成長させて、異種基板、バッファ層、下地層を除去して、窒化物半導体基板を得る。この時、選択成長時のマスクは、SiO₂からなり、マスク幅15 μ m、開口部(窓部)幅5 μ mとする。

【0035】

(バッファ層102)

窒化物半導体基板の上に、バッファ層成長後、温度を1050℃にして、TMG(トリメチルガリウム)、TMA(トリメチルアルミニウム)、アンモニアを用い、Al_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなるバッファ層102を4 μ mの膜厚で成長させ

る。この層は、 AlGaIn のn型コンタクト層と、 GaIn からなる窒化物半導体基板との間で、バッファ層として機能する。次に、窒化物半導体からなる下地層の上に、素子構造となる各層を積層する。

【0036】

(n型コンタクト層103)

次に得られたバッファ層102上にTMG、TMA、アンモニア、不純物ガスとしてシランガスを用い、 1050°C でSiドープした $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{In}$ よりなるn型コンタクト層103を $4\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0037】

(クラック防止層104)

次に、TMG、TMI (トリメチルインジウム)、アンモニアを用い、温度を 800°C にして $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{In}$ よりなるクラック防止層104を $0.15\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。なお、このクラック防止層は省略可能である。

【0038】

(n型クラッド層105)

次に、温度を 1050°C にして、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{In}$ よりなるA層を 25\AA の膜厚で成長させ、続いて、TMAを止め、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープした GaIn よりなるB層を 25\AA の膜厚で成長させる。そして、この操作をそれぞれ200回繰り返してA層とB層の積層し、総膜厚 $1\mu\text{m}$ の多層膜(超格子構造)よりなるn型クラッド層106を成長させる。この時、アンドープ AlGaIn のAl混晶比としては、 0.05 以上 0.3 以下の範囲であれば、十分にクラッド層として機能する屈折率差を設けることができる。

【0039】

(n型光ガイド層106)

次に、同様の温度で、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープの GaIn よりなるn型光ガイド層106を $0.15\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。また、n型不純物をドープしてもよい。

【0040】

(活性層 107)

次に、温度を800℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層（B）を140Åの膜厚で、シランガスを止め、アンドープの $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる井戸層（W）を40Åの膜厚で、この障壁層（B）、井戸層（W）を、（B）／（W）／（B）／（W）の順に積層する。最後に最終障壁層として、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を成長させる。活性層107は、総膜厚約500Åの多重量子井戸構造（MQW）となる。

【0041】

(p型電子閉込め層 108)

次に、同様の温度で、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとして Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp型電子閉込め層108を100Åの膜厚で成長させる。この層は、特に設けられていなくても良いが、設けることで電子閉込めとして機能し、閾値の低下に寄与するものとなる。

【0042】

(p型光ガイド層 109)

次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGaNよりなるp型光ガイド層109を0.15μmの膜厚で成長させる。このp型光ガイド層109は、アンドープとして成長させるが、p型電子閉込め層108、p型クラッド層109等の隣接層からのMgの拡散により、Mg濃度が $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ となりp型を示す。またこの層は成長時に意図的にMgをドープしても良い。

【0043】

(p型クラッド層 110)

続いて、1050℃でアンドープ $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる層を25Åの膜厚で成長させ、続いてTMAを止め、 Cp_2Mg を用いて、MgドープGaNよ

りなる層を25 Åの膜厚で成長させ、それを90回繰り返して総膜厚0.45 μmの超格子層よりなるp型クラッド層110を成長させる。p型クラッド層は少なくとも一方がAlを含む窒化物半導体層を含み、互いにバンドギャップエネルギーが異なる窒化物半導体層を積層した超格子で作製した場合、不純物はいずれか一方の層に多くドーピングして、いわゆる変調ドーピングを行うと結晶性が良くなる傾向にあるが、両方に同じようにドーピングしても良い。クラッド層110は、Alを含む窒化物半導体層、好ましくは $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) を含む超格子構造とすることが望ましく、さらに好ましくはGa₂NとAlGa₂Nとを積層した超格子構造とする。p側クラッド層110を超格子構造とすることによって、クラッド層全体のAl混晶比を上げることができるので、クラッド層自体の屈折率が小さくなり、さらにバンドギャップエネルギーが大きくなるので、閾値を低下させる上で非常に有効である。さらに、超格子としたことにより、クラッド層自体に発生するピットが超格子にしないものよりも少なくなるので、ショートของการ発生も低くなる。

【0044】

(p型コンタクト層111)

最後に、1050℃で、p型クラッド層110の上に、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドーピングしたp型Ga₂Nよりなるp型コンタクト層111を150 Åの膜厚で成長させる。p型コンタクト層111はp型の $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$) で構成することができ、好ましくはMgをドーピングしたGa₂Nとすれば、p電極120と最も好ましいオーミック接触が得られる。コンタクト層111は電極を形成する層であるので、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上の高キャリア濃度とすることが望ましい。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ よりも低いと電極と好ましいオーミックを得るのが難しくなる傾向にある。さらにコンタクト層の組成をGa₂Nとすると、電極材料と好ましいオーミックが得られやすくなる。反応終了後、反応容器内において、ウェハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p型層を更に低抵抗化する。

【0045】

以上のようにして窒化物半導体を成長させ各層を積層した後、ウェハを反応容

器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面に SiO_2 よりなる保護膜を形成して、RIE（反応性イオンエッチング）を用い SiCl_4 ガスによりエッチングし、図1に示すように、n電極を形成すべきn型コンタクト層103の表面を露出させる。このように窒化物半導体を深くエッチングするには保護膜として SiO_2 が最適である。

【0046】

次に上述したストライプ状の導波路領域として、リッジストライプを形成する。まず、最上層のp型コンタクト層（上部コンタクト層）のほぼ全面に、PVD装置により、 Si 酸化物（主として、 SiO_2 ）よりなる第1の保護膜161を $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で形成した後、第1の保護膜161の上に所定の形状のマスクをかけ、RIE（反応性イオンエッチング）装置により、 CF_4 ガスを用い、フォトリソグラフィ技術によりストライプ幅 $1.6\mu\text{m}$ の第1の保護膜161とする。この時、リッジストライプの高さ（エッチング深さ）は、p型コンタクト層111、およびp型クラッド層109、p型光ガイド層110の一部をエッチングして、p型光ガイド層109の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となる深さまでエッチングして、形成する。

【0047】

次に、リッジストライプ形成後、第1の保護膜161の上から、 Zr 酸化物（主として ZrO_2 ）よりなる第2の保護膜162を、第1の保護膜161の上と、エッチングにより露出されたp型光ガイド層109の上に $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で連続して形成する。

【0048】

第2の保護膜162形成後、ウェハを 600°C で熱処理する。このように SiO_2 以外の材料を第2の保護膜として形成した場合、第2の保護膜成膜後に、 300°C 以上、好ましくは 400°C 以上、窒化物半導体の分解温度以下（ 1200°C ）で熱処理することにより、第2の保護膜が第1の保護膜の溶解材料（フッ酸）に対して溶解しにくくなるため、この工程を加えることがさらに望ましい。

【0049】

次に、ウェハをフッ酸に浸漬し、第1の保護膜161をリフトオフ法により除

去する。このことにより、p型コンタクト層111の上に設けられていた第1の保護膜161が除去されて、p型コンタクト層が露出される。以上のようにして、図1に示すように、リッジストライプの側面、及びそれに連続する平面（p型光ガイド層109の露出面）に第2の保護膜162が形成される。

【0050】

このように、p型コンタクト層112の上に設けられた第1の保護膜161が、除去された後、図1に示すように、その露出したp型コンタクト層111の表面にNi/Auよりなるp電極120を形成する。但しp電極120は $100\mu\text{m}$ のストライプ幅として、図1に示すように、第2の保護膜162の上に渡って形成する。第2の保護膜162形成後、既に露出させたn型コンタクト層103の表面にはTi/Alよりなるストライプ状のn電極121をストライプと平行な方向で形成する。

【0051】

次に、n電極を形成するためにエッチングして露出された面でp、n電極に、取り出し電極を設けるため所望の領域にマスクし、 SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜164を設けた後、p、n電極上にNi-Ti-Au（ 1000\AA — 1000\AA — 8000\AA ）よりなる取り出し（パッド）電極122、123をそれぞれ設けた。この時、活性層107の幅は、 $200\mu\text{m}$ の幅（共振器方向に垂直な方向の幅）であり、共振器面（反射面側）にも SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜が設けられる。

【0052】

以上のようにして、n電極とp電極とを形成した後、ストライプ状の電極に垂直な方向で、窒化物半導体のM面（GaNのM面、 $(11-00)$ など）でバー状に分割して、更にバー状のウエハを分割してレーザ素子を得る。この時、共振器長は、 $650\mu\text{m}$ である。

【0053】

室温においてしきい値 $2.8\text{ kA}/\text{cm}^2$ 、 $5\sim 30\text{ mW}$ の出力において発振波長 405 nm の連続発振のレーザ素子が得られる。得られるレーザ素子の素子寿命は、 60°C 、 5 mW の連続発振において、 $5000\sim 6000$ 時間となる。

これは、室温において、10万時間近い素子寿命に相当する。また、逆方向耐圧としては、約45Vが得られる。

【0054】

〔実施例2〕

実施例1において、活性層中の障壁層の内、活性層とp型電子閉込め層との界面に位置する障壁層（最終障壁層）を、Mgを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープして、形成する他は、同様にしてレーザ素子を得る。得られるレーザ素子は、実施例1に比べて、前記最後の障壁層により多くのMgがドープされたものとなる。また、その特性は、素子寿命、逆方向耐圧特性において、ほぼ同等なものが得られる。

【0055】

〔比較例1〕

実施例1において、最終障壁層に $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の濃度でSiドープとする他は、同様にしてレーザ素子を得る。得られるレーザ素子の素子寿命は、60℃、5mW出力での連続発振において、3000～4000時間となる。また、得られるレーザ素子の逆方向耐圧は、約36Vとなる。

【0056】

〔比較例2〕

実施例1において、最終障壁層に $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の濃度でSiドープとする他は、同様にしてレーザ素子を得る。得られるレーザ素子の素子寿命は、60℃、5mW出力での連続発振において、2000～3000時間となる。また、得られるレーザ素子の逆方向耐圧は、約29Vとなる。

【0057】

〔比較例3〕

実施例1において、最終障壁層に $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の濃度でSiドープとする他は、同様にしてレーザ素子を得る。得られるレーザ素子の素子寿命は、60℃、5mW出力での連続発振において、1000～1500時間となる。また、得られるレーザ素子の逆方向耐圧は、約19Vとなる。

【0058】

実施例1及び比較例1～3において得られた寿命特性及び逆方向耐圧の測定結果をグラフ化して、図2及び図3に示す。グラフに示すように、最終障壁層へのSiのドーブ量が少なくなるに従って、寿命特性及び逆耐圧特性が向上している。全ての障壁層にSiを均一ドーブした時（Siドーブ量 10^{18}cm^{-3} ）を基準とすると、寿命は2倍以上、逆耐圧特性は約1.5倍に向上している。

【0059】

得られるレーザ素子について、そのいくつかを無作為に抜き取り、SIMS（二次イオン質量分析法）などにより分析したところ、活性層中の障壁層の内、p型電子閉込め層との界面に位置する障壁層（最終障壁層）に、Mgが検出される。従って、比較例で得られるレーザ素子の一部、若しくは全部において、最終障壁層に、SiとMgがドーブされた状態を有するものとなり、このことが、実施例1、2で得られるレーザ素子と寿命特性及び逆耐圧特性と異ならしめている原因と考えられる。

【0060】

【発明の効果】

本発明の窒化物半導体素子は、ライフ特性（素子寿命）に優れ、また、従来問題とされてきた窒化物半導体を用いた素子における脆弱な逆方向耐圧特性を大幅に向上したものとなる。また、本発明の窒化物半導体素子で、レーザ素子とした場合においても、同様な特性の向上が得られる。またレーザ素子において、変調特性（応答速度）においても、向上が観られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態を説明する模式断面図。

【図2】 本発明の実施例及び比較例において得られた寿命特性のグラフである。

【図3】 本発明の実施例及び比較例において得られた逆耐圧特性のグラフである。

【符号の簡単な説明】

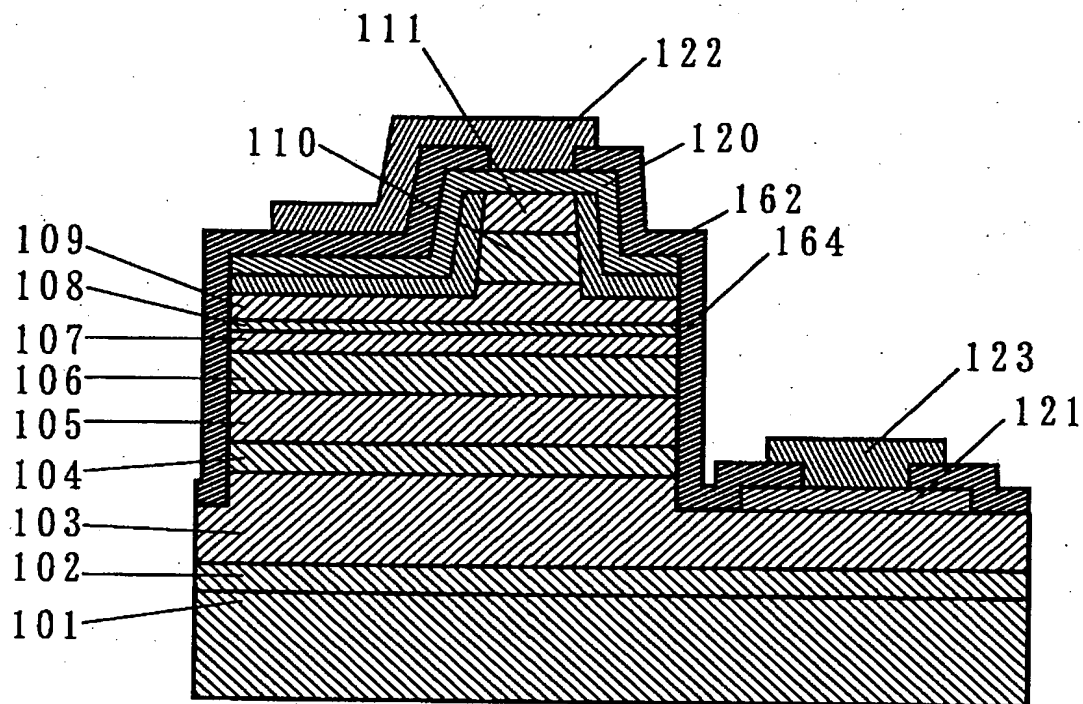
101・・・基板（GaN基板）

102・・・バッファ層

- 103 . . . n型コンタクト層
- 104 . . . クラック防止層
- 105 . . . n型クラッド層
- 106 . . . n型光ガイド層
- 107 . . . 活性層
- 108 . . . p型電子閉込め層
- 109 . . . p型光ガイド層
- 110 . . . p型クラッド層
- 111 . . . p型コンタクト層
- 120 . . . p電極
- 121 . . . n電極
- 122 . . . pパッド電極
- 123 . . . nパッド電極
- 163 . . . 第3の保護膜
- 164 . . . 絶縁膜

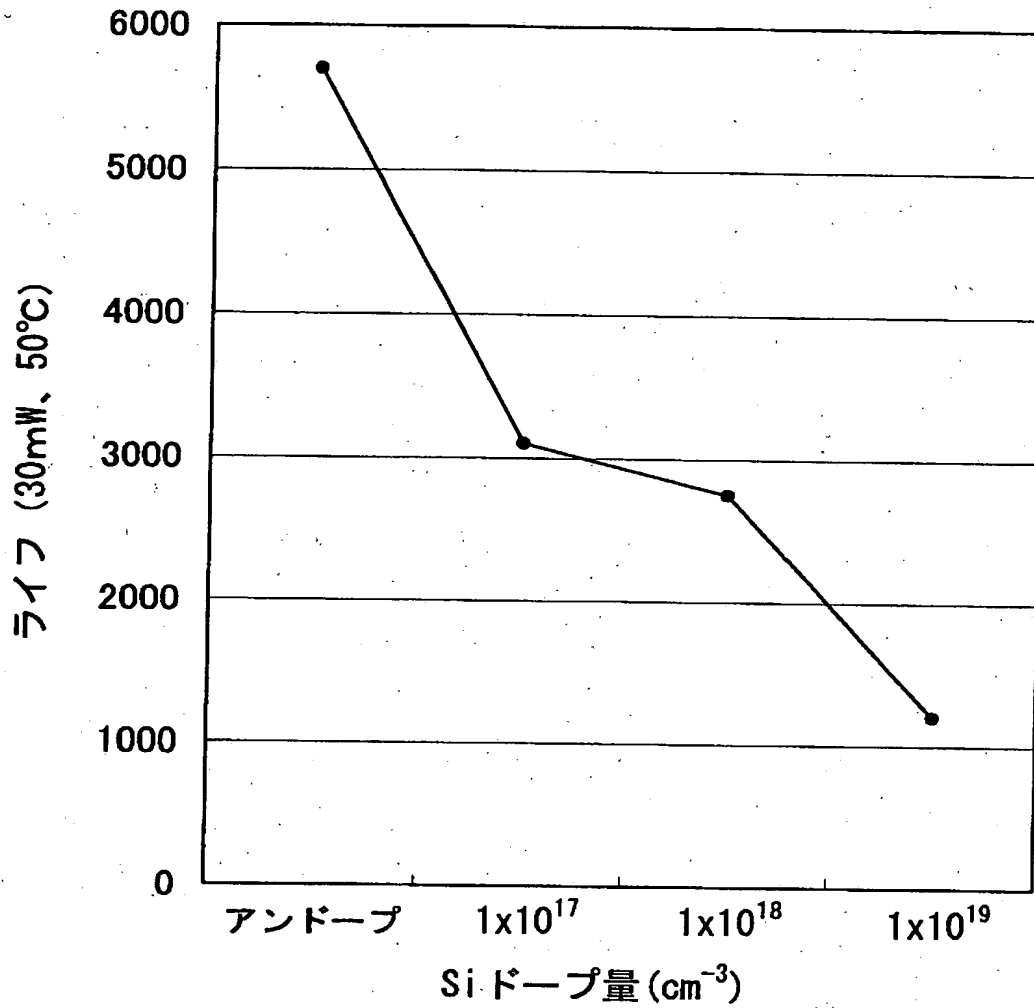
【書類名】 図面

【図1】

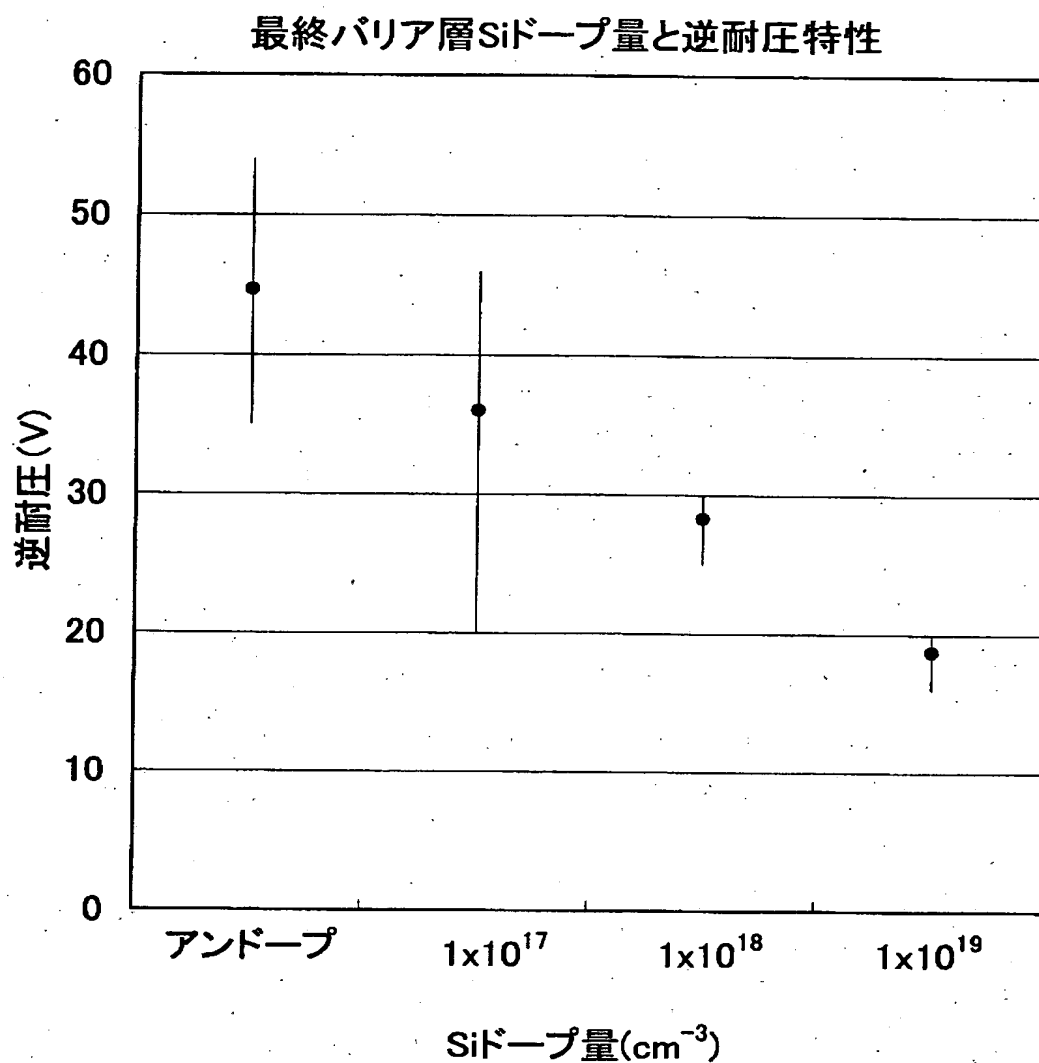


【図 2】

最終バリアSi ドープ量とライフ特性



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、窒化物半導体素子中の量子井戸構造の活性層として、 n 型窒化物半導体、 n 型不純物を含有した窒化物半導体などが用いられてきたが、さらなる活性層の特性向上が必要であった。また、窒化物半導体素子は、素子寿命、静電耐圧の特性のさらなる向上が必要である。

【解決手段】 本発明は、 p 型窒化物半導体層、 n 型窒化物半導体層に挟まれる活性層として、 n 型不純物を有する障壁層1と、 In を含む窒化物半導体からなる井戸層と、 p 型不純物を有する、若しくはアンドープで成長させた障壁層2とを少なくとも有し、該障壁層2を p 型層側に最も近い障壁層として配置することで、活性層への好適なキャリアの注入が可能となる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-306372
受付番号	50001294012
書類名	特許願
担当官	渡辺 正幸 7072
作成日	平成12年10月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000226057
【住所又は居所】	徳島県阿南市上中町岡491番地100
【氏名又は名称】	日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘

【代理人】

申請人

【識別番号】	100091465
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	石井 久夫

特2000-306372

出願人履歴情報

識別番号

[000226057]

1. 変更年月日 1990年 8月18日

[変更理由] 新規登録

住 所 徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏 名 日亜化学工業株式会社